

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(12)Publication number : 50-003082

(44)Date of publication of patent : 31.01.1975

(51)Int.Cl. C10M 1/20, C10L 1/18
C10M 3/14, C07C 65/12

(21)Application number : 44-101224 (71)Applicant : Shell International Research
Maatschappij NV

(22)Date of filing : 17.12.1969 (72)Inventor : Aalto STRANG

(54) LUBRICANT COMPOSITION CONTAINING A SALT OF MULTIVALENT METALS AND
ALKYL SALICYLIC ACID AND COMBUSTED COMPOSITION

(57)Abstract:

OBJECT: To provide a method for producing novel salts containing multivalent metals and an alkyl salicylic acid. The salts produced by the method can be applicable, e.g., as lubricant composition and additives to fuels.

COMPOSITION: The present invention provides a lubricant composition and combusted composition, which include a salt containing a lubricant and/or fuel; multivalent metals; and an alkyl salicylic acid having at least one C₁₂-alkyl group, 60 mol % or more of which are located in para-position of benzene nucleus to the hydroxyl group, a part of which alkyl group is bound with the benzene nucleus in a quaternized form.

⑤ Int. Cl.².

C 10 M 1/20
C 10 M 3/14
C 10 L 1/18//
C 07 C 65/12

⑥ 日本分類

18 E 21
54 B 101
19 E 11
18 F 0
16 C 624

⑨ 日本国特許庁

特 許 公 報

⑪ 特許出願公告

昭50—3082

④ 公告 昭和50年(1975) 1月31日

発明の数 1

(全 5 頁)

1

2

⑭ 多価金属とアルキルサリチル酸との塩を含む潤滑剤及び燃料組成物

⑮ 特 願 昭 4 4 - 1 0 1 2 2 4

⑯ 出 願 昭 4 4 (1 9 6 9) 1 2 月 1 7 日
優先権主張 ⑰ 1 9 6 8 年 1 2 月 1 9 日 ⑱ オランダ国 ⑲ 6 0 3 5 5 / 1 9 6 8

⑳ 発 明 者 アールト・ツユトランク
オランダ国アムステルダム・パートウイスヴエク 3

㉑ 出 願 人 シエル・インターナショナル・リサーチ・マーチャツピイ・エヌ・ウイ
オランダ国ハーグ・カレル・ウアン・ピラントラン 3 0

㉒ 代 理 人 弁理士 川原田幸 外 1 名

発明の詳細な説明

本発明は新規な物質としての多価金属とアルキルサリチル酸との塩類の製造方法に関する。本発明は又前記多価金属とアルキルサリチル酸との塩類の例えば潤滑剤及び燃料への添加剤としての応用にも関する。

日本特願昭 4 3 - 4 3 9 8 1 号 (特公昭 4 8 - 3 5 3 2 5) は高温に於ける分散性が改良された潤滑剤組成物に関するもので、一種又はそれ以上の潤滑剤及び一種又はそれ以上の多価金属とアルキルサリチル酸との塩を含み、該アルキルサリチル酸は 1 2 個より多い炭素原子を有するアルキル基を少なくとも 1 個有し且つ前記アルキルサリチル酸の 6 0 % (モル) 以上はその有するアルキル基が水酸基に対してパラ位においてベンゼン核に結合しているような潤滑剤組成物に関する。

これらの塩類の製造に関する可能な方法としては前記特許出願の明細書中にフェノール、オルソ一およびパラークレゾール及びサリチル酸から出発する 4 種類の経路に関して実施例中に説明記載

されている。これら 4 種の出発方法の中では、フェノールからのものが経済上最も魅力を感じる方法である。前記製法に関する実施例に依れば、フェノールはセタンを用いてアルキル化されかかる方法によつて得られたアルキルフェノールはフェネーション (phenation)、カーボキシレーション及び加水分解に依つて相当するアルキルサリチル酸に変換される。この方法に依つて得られるアルキルサリチル酸混合物の 8 8 % (モル) は水酸基に対してパラ位においてベンゼン核にアルキル基が結合しているものを包含する。前記方法に依つて得られたアルキルサリチル酸は簡単な方法で所要の塩にすることが出来る。

製造規模に於ては前記所要の塩を得るのに純粋なセタンをアルキル化剤として用いることは経済上の理由から妙味がうすい。この為には工業用オレフィン混合物の様な工業用品の使用がより適当である。前記特許明細書中の実施例はサリチル酸及びオルソ一並びにパラークレゾールから出発する塩の製法に関するもので、工業用の C₁₄-C₁₈ オレフィン混合物をアルキル化剤として用いて満足すべき結果が得られている。

引続き本件につき研究を続けた結果、若し前記工業用オレフィン混合物がフェノールのアルキル化に用いられる場合には、このようにして得られるアルキレートは所望のアルキル化された製品即ち 4 - アルキルフェノール、2, 4 - ジアルキルフェノールの他に相当量の 2 - アルキルフェノールも含んでいることを示している。もし此のアルキレートを常法に依つて多価金属とアルキルサリチル酸との塩類の混合物に変換すれば、2 - アルキルフェノールから出発した 3 - アルキルサリチル酸の塩を高い比率で含有する混合物となる。前記特許明細書中に記述した様にこの 3 - アルキルサリチル酸塩は潤滑剤に混合した場合に、前記特許出願時に既に知られていた多価金属とアルキルサリチル酸との塩の混合物に関する高温に於ける

3

分散性の、顕著な改善を示さない。

このアルキレート中の2-アルキルフェノールの量を減らすために適する方法を見出すための努力は現在迄は失敗に終っていた。例えば、2,4-ジアルキルフェノールの量を増加させること
5
みか2-アルキルフェノールと同じコストでアルキル化の条件を一層きびしくすることによつて(アルキル化の温度を上げオレフィンの過剰量を多くして)為された。然し乍ら、この試みは単にアルキレート中のカルボン酸とはなり難い2,4,10
6-トリアルキルフェノールのパーセンテージを増加させるに留まつたのみで2,4-ジアルキルフェノールの収率の向上は殆ど示さなかつた。他の方法としてはアルキルフェノールの混合物から2-アルキルフェノールの分離が調査された。高
15
真空減圧蒸溜といわれるこの分離方法は比較的高価につき、工業的規模で行なう場合にはモノアルキルフェノールとジアルキルフェノールを分離するだけとなるので不必要な2-アルキルフェノールのみでなく必要な4-アルキルフェノール迄
20
このアルキルフェノール混合物から除去される。

此処に於て、フェノールのアルキル化、続いてのフェネーション(phenation)、カルボキシレーション、加水分解及び塩形成による多価金属とアルキルサリチル酸との塩の製造において、3-
25
アルキルサリチル酸の塩の相当量の形成は、若しアルキル化が、前記サリチル酸の水酸基に対してパラ位においてベンゼン核に選択的に結合するアルキル化剤を用いて完全に又は部分的に行なわれれば、防ぐことができることを見出された。かかる
30
アルキル化剤はそのアルキル基が第四級炭素原子でベンゼン核に結合している構造を有するものである。

前述の多価金属とアルキルサリチル酸との塩は新規化合物である。

本発明は多価の金属とアルキルサリチル酸との塩類に関するもので、前記アルキルサリチル酸は12より多い炭素原子からなるアルキル基を少なくとも1個含み而してその前記サリチル酸の60
40
(モル)より多くは水酸基に対してパラ位置においてベンゼン核に結合するアルキル基を有する酸からなり、一方前記アルキル基の少なくとも一部は、ベンゼン核に第四級の炭素原子で結合しているものである。

4

アルキル基が第四級の炭素原子でベンゼン核と結合する構造を有するアルキル化剤を以後簡単に"第三級アルキル化剤(tertiary alkylation agents)"と称する。

フェノールのアルキル化、アルキルフェノールからアルキルサリチル酸への変換及びこれらのアルキルサリチル酸の塩の形成による前記塩の製造については各種の方法がある。例えばフェノールは一分子中に12より多い炭素原子を有する第三級アルキル化剤で以てアルキル化することが可能である。かかる第三級アルキル化剤の例としては次のようなモノオレフィンをあげることが出来る; 即ち前記モノオレフィンには二重結合に隣接した炭素原子の一方又は双方が分岐した例えばテトラ
15
イソブテン及び高分子量のポリイソブテン類又はこれらオレフィン化合物になり得る化合物例えばモノヒドロキシアルケン類の様に水酸基が第三級炭素原子に結合しているもの又は分子中の第三級炭素原子に対して α -位置にある様な化合物がある。
20

フェノールのアルキル化は好ましくは各々異なつたアルキル化剤を用いて2段階で行なう、即ち分子中に最高12の炭素原子を有する第三級アルキル化剤を用いる場合と少なくとも12の炭素原子からなる炭化水素基を含むアルキル化剤を用いる場合とである。第三級アルキル化剤の好適な例としては分子中に最大12の炭素原子を有するモノオレフィンがあげられ、該モノオレフィンは二重結合に隣接する炭素の一方又は両方が分岐しているか又はこれらのオレフィン化合物になり得る状態の化学構造を有しているものである。非常に適している化合物としては $R-C(CH_3)=CH_2$ からなる一般式で示されるモノオレフィン類(ここにRは最大9個の炭素原子からなるアルキル基
35
を表わす)、例えばイソブテン、イソペンテン及びイソヘキセン特にイソブテンの様な化合物である。好適なアルキル化剤で前記の第三級アルキル化剤との組合せで用いることができるもの、例としては、分子中に12より多い炭素原子を有する直鎖オレフィン類がある。非常に適したものでは一分子中に12より多い炭素原子を有する直鎖モノオレフィン類の工業用混合物があげられ、これには尿素抽出で得られた直鎖パラフィンをクラッキングすることにより得た、分子中に12より多

5

い炭素原子を有する工業用オレフィン混合物が特に好適である。

ベンゼン核に第三級炭素原子が結合しているアルキル基、即ち第三級ブチル基の様な基は通常のアルキル化の条件下では基が転位する傾向がある。5 (例えばパラ位からオルソ位に転位する)。此の位置の転位はアルキル化触媒にアルキレートに接触している時間が長くなるに従つて多くなる。フェノールの二段階アルキル化は第一の目的がパラ置換体を最高の収率で得るためにあるので、パラ 10 第三級アルキルフェノールとアルキル化触媒との接触は可能な限り短時間にする。此の關係に於て、前に述べたフェノールの二段階アルキル化は好ましくは第三級アルキル化剤が第二段目で用いられる様に行なわれる。

酸性活性白土はフェノール及びアルキルフェノール類のアルキル化の為に非常に適していることが見出されている。使用触媒の量は一般にアルキル化剤及びアルキル化されるべきフェノールの重量の合計の1乃至10% (重量)、特に3乃至7 20 % (重量) の間で用いられる。

1分子内に12以上の炭素原子を有する直鎖モノオレフィン類によるフェノールのアルキル化は好ましくは温度175乃至225℃で行なわれる。又好ましくはフェノール1モルに対してオレフィン 25 0.6乃至1.0モルを用いる。一般式 $R-C(CH_3)=CH_2$ で表わされる側鎖のあるモノオレフィン類 (前記一般式中Rは炭素原子を最大9個有するアルキル基を表わす) によるアルキルフェノール類のアルキル化は、好ましくは温度 30 50°乃至200℃で行なわれる。又アルキルフェノール1モルに対してオレフィン1.0乃至1.5モルを用いる。

アルキルフェノールのその対応するアルキルサリチル酸への変換はこの変換に関する文献で知ら 35 れている方法に依つて行なわれる。注目を引く方法の一つとしては以下にのべる様なものがある。

アルコール苛性溶液を用いてアルキルフェノール類は相応するアルキルフェネート類 (alkylphenates) に変換するが該フェネートは 40 約140℃にて10乃至30気圧の圧力下炭酸ガスで処理される。アルキルサリチル酸は例えば30%硫酸によつてサリチル酸アルキルから遊離することが出来る。

6

本発明に関する塩類は例えば潤滑剤及び燃料油などの添加剤として非常に好適である。前記塩類は特に潤滑油の添加剤として重要である、というのはこれらはエンジンのシリンダー、特にディーゼルエンジンのシリンダー、の内面を清浄に保ち、及びピストン及びピストンリングのみぞに於けるカーボン性物質のたい積を防ぐことに有効だからである。

本発明に関する塩類が潤滑油の添加剤に用いられる場合には、好ましくは塩基性塩類が選択される。というのは、此等の塩類は、その分散性の効果の為に添加される場合には、エンジンの燃焼工程にて形成される酸類の中和に有効となるからである。多価金属塩が約250%程度の塩基性である 15 場合が前記の目的に対して最も多くの場合に満足される。好ましい結果は、例えば、25乃至225%の塩基度をもつ、例えば塩基度約50%又は約200%、の多価金属塩を用いることに依つて得られる。

潤滑油用添加剤として適する多価金属とアルキルサリチル酸との塩類の中で、二価の金属の塩類は特に好適である。選択的にはアルカリ土類に属する金属、特にカルシウムの塩類が用いられる。

アルキルサリチル酸の中性及び塩基性塩への変換にはこれらの変換に関して一般に用いられている方法が有効である。中性のカルシウム塩を得る 35 為には、アルキルサリチル酸は、例えば、相当するナトリウムの塩に変換され然るのち塩化カルシウム ($CaCl_2$) の同等価量と反応せしめられる。比較的低い塩基度、例えば50%、の塩基性カルシウムの塩類を得る為には、アルキルサリチル酸を水酸化カルシウム ($Ca(OH)_2$) の形態に於けるカルシウムの2当量で処理する。高塩基性カルシウム塩、例えば200%、を得る為にはアルキルサリチル酸を、炭酸ガスの1.6当量を導入し乍ら、水酸化カルシウム ($Ca(OH)_2$) の形態に於けるカルシウムの4当量で処理する。

既に記述した様に、本発明に関する金属塩は、12より多い炭素原子からなる少なくとも1個のアルキル基を有するアルキルサリチル酸から誘導されたものであることが必要である。潤滑油に応用する場合には、好ましくは、少なくとも14の炭素原子からなるアルキル基を少なくとも1個有するアルキルサリチル酸の金属塩、例えば15乃

7

至18の炭素原子を有する1個のアルキル基を有するアルキルサリチル酸の金属塩を選択する。

水酸基に対してパラ位においてベンゼン核に結合しているアルキル基を有する酸のモル%に関しては、アリキルサリチル酸の塩類中に前記の酸を70%(モル)より多く有するものに特別な重要性があることが認められる。

本発明に関する金属塩を添加剤として混合しうる潤滑油は各種の粘度を有する鉱油性潤滑油のみでなく合成潤滑油又は脂肪油類を含む潤滑油の場合もある。前記塩類は又潤滑用グリースに添加することも可能である。前記塩類は鉱油性潤滑油又はその混合物の品質を向上する為に特に重要である。多価金属とアルキルサリチル酸との塩類はそのままで、又は例えば前記塩類と少量の油との混合によつて得られた濃厚物の状態で潤滑油と混合することが出来る。潤滑油に於ける本金属塩の濃度は広範囲に変えることができる。一般的には要求される分散性は、若し潤滑油に0.01乃至5%(重量)、特に0.1乃至1%(重量)の多価金属が多価金属とアルキルサリチル酸との塩の形状中に含まれる場合に、得られる。多価金属とアルキルサリチル酸との塩類に加えて、潤滑油組成物は※

12%(モル)	3-セチルサリチル酸	} 88%(モル)パラ置換体
12%(モル)	5-セチルサリチル酸及び	
76%(モル)	3,5-ジセチルサリチル酸	

例 B

フェノールを200℃にC₁₅-C₁₈オレフィン混合物(モル比1:2.5)で酸性白土5%(重量)を触媒として用い乍らアルキル化する。上記に依つて得るアルキルフェノールはフェネーション、※

36%(モル)	3-(C ₁₅ -C ₁₈)アルキルサリチル酸	} 64%(モル)パラ置換体
16%(モル)	5-(C ₁₅ -C ₁₈)アルキルサリチル酸	
48%(モル)	3,5-ジ(C ₁₅ -C ₁₈)アルキルサリチル酸	

実施例 I

フェノールを200℃にC₁₅-C₁₈オレフィン混合物をモル比1.3:1用い酸性白土5%(重量)を触媒として用いアルキル化する。これに依つて得られるアルキルフェノールを、次にイソブテンをモル比1:1.1にて、再び酸性白土5%(重量)

8

※酸化防止剤、発泡防止剤、防錆剤、粘度及び/又は粘度指数向上剤、潤滑性能向上剤及び通常潤滑油に添加されるその他の物質を含有してもよい。

以下に本発明の実施例を記載する。

例A及びBは参考として提示したものである。

実施例I及びIIは本発明に関するものである。

例B、実施例I及びIIに用いられているC₁₅-C₁₈オレフィン混合物は1分子中に炭素原子を15乃至18個有する直鎖モノオレフィンの工業用混合物であつて、かかるモノオレフィン類は尿素抽出によつて得た直鎖パラフィンのクラッキングによつて得られる。

例 A

(日本特願昭43-43981号(特公昭48-35325)による)

フェノールを150℃にセタンにて(モル比1:2.5)、触媒としての酸性白土5%(重量)存在下に、アルキル化する。前記によつて得たアルキルフェノールはフェネーション、カルボキシレーション、及び加水分解によつて相当するアルキルサリチル酸に変換される。本方法によれば1モルのフェノールから下記の如き組成からなるアルキルサリチル酸0.65モルを得る:

※カルボキシレーション及び加水分解によつて相当するアルキルサリチル酸に変換される。本方法に依れば1モルのフェノールから下記の組成からなる0.50モルのアルキルサリチル酸を得る:

9

10

0.50 モル得る：

5%(モル)	3-(C ₁₅ -C ₁₈)アルキルサリチル酸	} 95%(モル)パラ置換体
24%(モル)	5-(C ₁₅ -C ₁₈)アルキルサリチル酸	
9%(モル)	3,5-ジ-(C ₁₅ -C ₁₈)ジアルキルサリチル酸	
38%(モル)	3-(C ₁₅ -C ₁₈)アルキル-5-第三級ブチルサリチル酸	
24%(モル)	3-第三級ブチル-5-(C ₁₅ -C ₁₈)アルキルサリチル酸	

得られたアルキルサリチル酸は塩基度50乃至10*(重量)を触媒として用いアルキル化する。第二段階のアルキル化で得られたアルキルフェノールをフェネーション、カルボキシレーション及び加水分解に依つて相当するアルキルサリチル酸に変換する。此の方法に依つて1モルのC₁₅-C₁₈オレフィンから次の組成を有するアルキルサリチル酸0.5モルを得る：

実施例 II

フェノールを200℃にC₁₅-C₁₈オレフィン混合物をモル比1.3:1用い酸性白土5%(重量)を触媒として用いアルキル化する。この様にして15レフィンから次の組成を有するアルキルサリチル酸0.5モルを得る：

12%(モル)	3-(C ₁₅ -C ₁₈)アルキルサリチル酸	} 88%(モル)パラ置換体
18%(モル)	5-(C ₁₅ -C ₁₈)アルキルサリチル酸	
9%(モル)	3,5-ジ(C ₁₅ -C ₁₈)アルキルサリチル酸	
33%(モル)	3-(C ₁₅ -C ₁₈)アルキル-5-第三級ブチルサリチル酸	
28%(モル)	3-第三級ブチル-5-(C ₁₅ -C ₁₈)アルキルサリチル酸	

この様にして得たアルキルサリチル酸は塩基度50%乃至200%のカルシウム塩に変換される。

⑤特許請求の範囲

1 潤滑剤及び／又は燃料及び多価金属とアルキルサリチル酸との塩を包含し、前記アルキルサリチル酸は12より多くの炭素原子を有するアルキル基を少なくとも1個含み、前記酸の60%(モル)より多くは水酸基に対してパラ位にアルキル基を有する酸からなり、前記のパラ位にあるアルキル基の少なくとも一部はそのアルキル基がベンゼン核に第四級の炭素原子で結合している、潤滑剤及び燃料組成物。